

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 77 21351**

(54)

Procédé pour revêtir de matières plastiques un objet en verre.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 03 C 17/32; B 32 B 1/00, 17/10//B 05 D 7/26.

(22)

Date de dépôt ..... 11 juillet 1977, à 16 h 6 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le  
13 août 1976, n. P 26 36 560.6 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 10 du 10-3-1978.

(71)

Déposant : Société dite : RESICOAT G.M.B.H. BESCHICHTUNGSPULVER, résidant en  
République Fédérale d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger, 115, boulevard Haussmann,  
75008 Paris.

L'invention concerne un procédé pour revêtir de matières plastiques un objet en verre, dans lequel on applique deux couches de matières plastiques.

Le verre est utilisé depuis longtemps comme matériau  
5 d'emballage pour des boissons, confitures, fruits, et bien d'autres choses. Les grands avantages du verre sont : sa transparence, qui permet de contrôler exactement le contenu, sa résistance chimique importante, la facilité de son nettoyage, son imperméabilité aux gaz, et sa résistance relativement grande. Un inconvénient majeur  
10 du verre réside dans sa fragilité, qui est cause de ce que le verre se brise très facilement s'il subit un choc. Des personnes peuvent être blessées par la projection de parties d'un emballage en verre qui se brise, emballage que l'on appellera bouteille dans la suite. Le danger est particulièrement grand quand les bouteilles se  
15 trouvent sous pression, comme c'est le cas avec les liquides contenant de l'acide carbonique comme la bière, le vin mousseux, les boissons dites cola, etc. Avec les boissons contenant de l'acide carbonique, la bouteille peut aussi se briser sous l'effet de la chaleur, quand la pression dans la bouteille monte trop de ce fait.  
20 Bien que ce qu'on appelle la pression d'éclatement des bouteilles soit relativement élevée, il se brise cependant toujours des bouteilles de cette façon. Les motifs de ces accidents peuvent être des tolérances de production dans la fabrication des récipients en verre. La plupart du temps, ces motifs sont qu'en raison d'une  
25 éraillure superficielle qui se produit par exemple par le frottement des bouteilles les unes contre les autres pendant le remplissage, l'emballage ou le transport, la pression d'éclatement est fortement abaissée.

Les bris de bouteilles diminuent sensiblement le débit  
30 dans les chaînes de remplissage. En outre, le bruit que font les bouteilles en verre sur la chaîne en raison de leur fragilité est très important, et n'est déjà plus toléré, en partie, pour la protection des ouvriers.

Pour empêcher les éraillures, on peut appliquer une  
35 émulsion aqueuse, sous la forme de ce qu'on appelle l'enduction finale à froid, qui facilite le glissement des bouteilles les unes sur les autres. La couche appliquée alors est extrêmement mince, la plupart du temps inférieure à  $1\mu$ m, et elle ne donne aucune protection contre les cassures, ni ne diminue le bruit. Quand on  
40 nettoie les bouteilles avec de l'eau chaude ou un produit alcalin,

cette enduction est éliminée, de sorte que ce revêtement final à froid ne peut avoir d'effet que dans la fabrique de bouteilles et au cours du transport jusqu'au remplissage.

Il est connu que pour protéger le verre contre les cassures, surtout les emballages en verre, on revêt le verre, sur sa face extérieure, de couches assez épaisses de matières thermoplastiques ou élastomères. Ces matières plastiques peuvent être appliquées sous forme de poudre, de solution ou de dispersion, et l'on peut utiliser des matières thermoplastiques ou élastomères appartenant à de nombreux groupes.

Les procédés d'application de ces matières plastiques sont, pour partie, onéreux et coûteux.

Quand on procède par immersion dans des solutions ou dispersions, on ne peut arriver à l'épaisseur de couche nécessaire, en partie, qu'en répétant plusieurs fois le cycle immersion - course à l'air et/ou cuisson. Pour éviter les coulures, gouttes, stries, etc, il faut souvent appliquer en une fois une couche de 5 à 30  $\mu$  seulement. Quand on utilise des solutions, il est nécessaire de prendre des dispositions spéciales pour éviter les risques d'incendie. Au cours de la course à l'air et de la cuisson, on libère des solvants, généralement nocifs, et qu'il faut éliminer pour assurer la protection de l'environnement.

Les mêmes remarques sont valables quand on pulvérise des solutions ou des dispersions. Le rendement des matières est en outre mauvais en raison de l'importance des pertes au cours de la pulvérisation. Avec des dispersions particulièrement épaissies, on peut dans certains cas pulvériser en une seule fois des couches d'une épaisseur de 100 à 200  $\mu$ .

Avec des poudres, on peut obtenir en une seule fois des épaisseurs de couche importantes. Après l'application, il faut la plupart du temps provoquer un refroidissement brusque pour éviter la cristallisation des matières plastiques. Ainsi, par exemple, on doit refroidir rapidement les ionomères pour obtenir une couche élastique transparente. Des températures élevées sont nécessaires pour la cuisson, comme c'est le cas, en partie, avec les solutions et dispersions.

Les bouteilles enrobées avec les thermoplastes ou élastomères mentionnés ont les propriétés suivantes. A des températures modérément hautes déjà, la surface devient souvent collante, ce qui rend plus difficile la manipulation. La plupart des matières

plastiques utilisées ne permettent de maintenir ensemble, plus ou moins, les éclats formés par le bris de la bouteille que si l'épaisseur de la couche est suffisante, de 100 ou 300  $\mu$  par exemple. Les inconvénients majeurs de ces matières plastiques sont : application fréquemment onéreuse, propriétés optiques, transparence, degré de fusion, souvent insuffisants, faible résistance de l'enrobage aux égratignures, collage en cas d'échauffement, comportement au glissement défectueux sur les chaînes de remplissage, faible résistance à l'abrasion, mauvaise adhérence entre la matière plastique et le verre, mauvaise résistance aux produits alcalins. Cela signifie que les bouteilles enrobées avec ces matières plastiques n'ont souvent plus l'aspect de verre, prennent rapidement un aspect défectueux, sont difficiles à manipuler et se détériorent rapidement, et que le remplissage et le nettoyage deviennent difficiles. Leur mise en service comme bouteilles à reprendre qui, typiquement, doivent pouvoir être utilisées jusqu'à 50 fois, et que l'on a proposée pour des motifs de meilleure utilisation des matières premières et de l'énergie, n'est pas possible. Pour arriver à l'aspect et à la protection contre les cassures voulues, il est, de plus, nécessaire fréquemment de prévoir des épaisseurs de couche pouvant aller jusqu'à 300  $\mu$ , de sorte que les bouteilles ainsi enrobées peuvent être très coûteuses.

Pour éviter les inconvénients indiqués, il est connu que l'on peut réaliser l'enrobage de verre au moyen d'une couche de matière thermodurcissable plastifiée. Une couche de ce genre possède sans doute la résistance à l'abrasion, aux éraillures et aux produits alcalins, et la protection contre les cassures est nettement améliorée par rapport au verre non enrobé, elle n'est cependant pas encore suffisante pour des exigences sévères.

Il est en outre connu d'appliquer sur des bouteilles en verre deux couches, la couche intérieure étant formée par exemple de thermoplaste ou d'élastomère, et la couche extérieure étant obtenue par application d'une solution de polymères thermoplastiques ou thermodurcissables à haute résistance mécanique.

Comme exemples de cette seconde couche, on peut citer les systèmes liquides PUR, les systèmes liquides époxy-amine, les solutions de polystyrène, les solutions de polyesters insaturés, le styrène et un initiateur, et les solutions de polycarbonates.

Les propriétés des bouteilles ainsi enrobées sont meilleures que celles des bouteilles enrobées de thermoplastes ou

d'élastomères mentionnées plus haut, la couche intérieure élastique assure une bonne protection contre les cassures, la couche extérieure dure est dans une large mesure résistante aux éraillures et possède une certaine résistance à l'abrasion.

- 5 Mais les revêtements de ce genre possèdent également des inconvénients décisifs : même si l'on connaît des systèmes spéciaux en couche épaisse, l'application de la seconde couche avec une épaisseur suffisante nécessite plusieurs opérations de pulvérisation ou d'immersion, qui doivent être suivies chaque fois d'un
- 10 séchage par course à l'air et/ou cuisson, pour éviter les gouttes, coulures, stries, etc. Quand on préférera la pulvérisation, il se produira d'importantes pertes. En outre, on doit en partie opérer avec des solvants dangereux ou inflammables qui peuvent être cause de dangers pour la sécurité. Jusqu'ici, on connaît seulement
- 15 l'application de la seconde couche en solution.

Un autre inconvénient est fréquemment la faible adhérence du système de couches de revêtement sur la surface du verre : la bouteille devient inutilisable si le revêtement d'enrobage est légèrement endommagé, car on peut, dans ce cas, le retirer complètement de la surface de la bouteille sous forme de pellicule.

20 En outre, la résistance aux produits alcalins est insuffisante, de sorte que les bouteilles enrobées de cette façon ne peuvent, elles aussi, être utilisées dans la pratique que comme bouteilles non reprises.

- 25 L'invention a pour objet de réaliser un procédé pour l'enrobage du verre où cet enrobage assure, avec de bonnes qualités d'adhérence, de résistance à l'éraillure et aux produits alcalins, une petite résistance à l'abrasion, de bonnes propriétés optiques comme la transparence et le degré de fusion et une fabrication
- 30 économique, et une bonne protection contre les cassures.

A cet effet, l'invention propose que la couche intérieure soit faite d'une matière thermoplastique ou élastomère, et la couche extérieure d'une matière thermdurcissable en poudre.

- Ce procédé associe d'une façon surprenante les avantages
- 35 des matières thermdurcissables à ceux des matières thermoplastiques ou élastomères, sans présenter leurs inconvénients. Ainsi, quand on utilisera les matières thermdurcissables en poudre que l'on mettra en oeuvre de préférence plastifiées avant leur utilisation, on dépassera sensiblement la protection contre les cassures obtenue
- 40 avec les bonnes matières thermoplastiques ou élastomères et celle

que donnent les matières thermodurcissables plastifiées seules, qui assurent déjà une amélioration par rapport au verre non enrobé. La solidité est sensiblement augmentée, car on empêche toute éraillure du verre. Les objets en verre enrobés par le procédé  
5 suivant l'invention se distinguent en outre par une bonne transparence, un bon degré de fusion, une résistance élevée aux éraillures, une grande résistance aux produits alcalins, l'absence de collage quand ils sont chauds, une faible résistance au frottement, ainsi que, d'une façon étonnante, une bonne adhérence par rapport aux  
10 enrobages qui sont constitués de thermoplastes seuls, ou de thermoplastes et de thermodurcissables appliqués en solution. On ne sait pas encore à quoi l'on doit attribuer cette qualité de l'adhérence dans le procédé de l'invention.

En conséquence, on peut utiliser les bouteilles enrobées  
15 par le procédé de l'invention comme bouteilles à reprendre. La reprise des bouteilles permet de faire des économies importantes de matières premières et d'énergie et aussi de dépenses d'immobilisations. Cette possibilité d'utilisation comme bouteilles à reprendre est un avantage décisif aussi bien par rapport aux  
20 systèmes à une seule couche de thermoplaste ou d'élastomères que par rapport au système à deux couches mentionné où la couche extérieure est appliquée à l'état liquide. Si l'on compare avec les verres enrobés avec des thermodurcissables plastifiés mentionnés, la résistance aux cassures est sensiblement améliorée. Les verres  
25 enrobés par le procédé de l'invention produisent nettement moins de bruit sur les chaînes de remplissage que ceux qui ne le sont pas, et diminuent sensiblement les temps d'arrêt dus aux verres cassés.

La fabrication des verres enrobés suivant le procédé de l'invention est nettement plus économique que les systèmes à deux  
30 couches mentionnés plus haut où la couche extérieure est appliquée par voie humide, car l'application de la couche extérieure tout entière sous forme de poudre ne demande qu'une seule passe d'application. Cette application est, d'une façon surprenante, possible aussi par la projection électrostatique de poudre, dans les zones  
35 de température indiquées plus loin, bien que le verre soit déjà revêtu par une première couche isolante. On évite les solvants dangereux. La poudre qui a été projetée peut être réutilisée, contrairement à ce qui se passe avec les solutions qui ont été projetées. Le revêtement peut se faire directement sur la bouteille  
40 encore chaude de l'application de la première couche, ce qui donne



une économie d'énergie. L'économie du procédé de l'invention est augmentée, d'une façon surprenante, par le peu de sévérité des exigences en ce qui concerne l'épaisseur de couche de la première couche. Ainsi, une couche inférieure d'une épaisseur de 15  $\mu$ ,

5 fabriquée avec un latex, assure déjà une importante amélioration de la résistance aux cassures. Le peu de sévérité des exigences pour l'épaisseur de la couche inférieure est particulièrement importante si cette dernière doit être appliquée sous forme de solution ou de latex. La poudre thermodurcissable est appliquée sur la bouteille  
10 revêtue de latex ou de solution, chaude ou encore chaude. On a été surpris de constater que les exigences sont faibles en ce qui concerne l'épaisseur de la couche extérieure si les valeurs techniques du verre sont favorables. Ce point aussi a une grande importance économique.

15 Il est aussi particulièrement économique d'appliquer aussi la couche inférieure sur la bouteille chaude, sous forme de poudre. Il est surprenant de constater qu'il n'est pas nécessaire de refroidir rapidement, comme c'est le cas avec un revêtement constitué de thermoplastes seulement, ce qui est un important avantage  
20 dans la technique opératoire, et qui économise de l'énergie.

La poudre thermodurcissable peut être pulvérisée directement sur la couche inférieure chaude, le plus souvent peu de temps après l'application de cette couche inférieure, sans réchauffage préalable de la bouteille. Suivant la chaleur que conserve la  
25 bouteille et les conditions de durcissement de la matière thermodurcissable, on pourra éventuellement donner encore une cuisson.

On appliquera de préférence la couche extérieure de façon telle qu'elle atteigne le verre non revêtu, par l'intermédiaire de la couche inférieure.

30 Le tableau suivant met en évidence les avantages de l'invention (on a procédé comme dans l'exemple 1 donné plus loin) :

	Epaisseur de couche		Protection contre les cassures (30 inch-pound, plus grande fraction en % du poids de la plaque de verre)	Optique (degré de fusion, transparence)	Essai aux alcalins (30 mn, 80°C 3% NaOH)
	1ère couche (dispersion de styrène- butadiène)	2ème couche verniss époxy en poudre			
5	0/u	0/u	10 %	bon	résiste
	0/u	60-80/u	20 %	bon	résiste
	15/u	0/u	10 %	bon	ne résiste pas
	50/u	0/u	50 %	bon	ne résiste pas
10	80/u	0/u	100 %	bon	ne résiste pas
	15/u	60-80/u	50 %	bon	résiste
	30/u	60-80/u	50 %	bon	résiste
	40/u	60-80/u	100 %	bon	résiste

- 15 Sans revêtement, la plaque de verre se brise en nombreux éclats dont le plus grand pèse seulement 1/10ème du poids de la plaque. Avec un revêtement constitué d'une couche d'un vernis en poudre thermodurcissable plastifié, le nombre des fractions est sensiblement diminué, la plus grosse fraction étant deux fois plus
- 20 lourde. Avec un revêtement en thermoplaste, 15/u ne donnent aucun effet, et seulement 80/u donnent un effet optimal (aucun éclat), toutefois associé aux inconvénients des thermoplastes que l'on a décrits. Si l'on applique un revêtement suivant l'invention, c'est-à-dire d'abord une couche thermoplastique et, sur cette
- 25 couche, une couche thermodurcissable appliquée sous forme de poudre, on constate déjà avec une couche thermoplastique de 15/u une bonne résistance au fractionnement, et avec une couche thermoplastique de 40/u une résistance optimale, la continuité, la transparence et l'essai aux produits alcalins étant bons. Les chiffres
- 30 trouvés sur des plaques de verre peuvent être transposés à d'autres formes, à des bouteilles par exemple.

- Le verre enrobé par le procédé de l'invention a ainsi toute une série d'avantages essentiels, qui le rendent propre à être utilisé particulièrement comme verre d'emballage par exemple.
- 35 On peut citer comme exemples les bouteilles perdues ou à reprendre, par exemple pour des boissons contenant de l'acide carbonique, des récipients pour denrées alimentaires telles que confitures, conserves, etc. Grâce à ses avantages, on peut également l'utiliser comme verre plat, par exemple pour les glaces d'automobiles,
- 40 les vitres de fenêtres, etc. Le verre plat recouvert par le

procédé suivant l'invention conserve ses éclats bien assemblés et, quand il est cassé, reste encore transparent, contrairement au verre trempé. Cette qualité est un point important pour la mise en oeuvre dans les pare-brise d'automobile, et n'est obtenue

5 jusqu'ici qu'avec le verre stratifié.

En plus des avantages déjà cités du procédé suivant l'invention pour le revêtement de verre, on obtient grâce à la seconde couche appliquée sous forme de poudre, thermodurcissable, les avantages essentiels suivants :

- 10 1. Le revêtement est transparent et devient lisse par addition de moyens de fusion appropriés, tels que par exemple des polyacrylates, huiles de silicone ou phosphates organiques, de sorte qu'on conserve un aspect correspondant au verre.
- 15 2. Le revêtement a une résistance remarquable aux éraillures, qui correspond au moins à la dureté H à la pointe selon Wolf Wilborn, de sorte que les bouteilles conservent un excellent aspect même après de nombreux usages.
- 20 3. Le coefficient de friction des bouteilles enrobées suivant l'invention, entre elles, correspond sensiblement à celui des bouteilles non enrobées, et est par suite suffisamment bas pour les emplois dans l'industrie du remplissage de bouteilles.
- 25 4. Comme les matières thermodurcissables utilisées ont une excellente stabilité chimique, les bouteilles qui en sont revêtues peuvent être lavées avec les solutions alcalines chaudes utilisées couramment dans l'industrie des boissons pour le lavage, sans que l'adhérence de la matière plastique ou son aspect soient sensiblement modifiés.

On passe de préférence, pour l'exécution du procédé suivant l'invention, par les étapes d'opération suivantes.

- 30 On applique la première couche, intérieure, sous forme de poudre, solution ou dispersion de matières thermoplastiques ou élastomères, de sorte qu'il se forme une pellicule élastique, de préférence transparente.

- 35 Si l'on exige une adhérence et une résistance aux produits chimiques particulièrement élevées, on traite d'abord le verre avec des agents assurant l'adhérence, comme les silanes appropriés. Cette opération peut se faire par immersion ou pulvérisation avec les agents d'adhérence. On a avantage à pratiquer ensuite une cuisson. Quand on produit la couche inférieure avec un milieu aqueux
- 40 (solution, dispersion), on peut aussi travailler humide sur humide,

ou ajouter l'agent d'adhérence directement au milieu aqueux.

Pour appliquer la couche intérieure sous forme de poudre, on chauffe d'abord le verre de préférence à 50 à 250°C, on tire parti de la chaleur du four de séchage de l'agent d'adhérence, ou du  
5 four de fabrication du verre, et l'on projette la poudre électrostatiquement, ou on l'applique en lit turbulent, ou en lit turbulent électrostatique. Comme la poudre qui a été projetée est réutilisée, le rendement de la matière est à peu près de 100 %. L'épaisseur recommandée pour la couche se situe entre 25 et 500  $\mu$ , en parti-  
10 culier entre 40 et 200  $\mu$ . Suivant le type de polymère, la température de préchauffage et la capacité calorifique du verre, on doit, pour obtenir une bonne continuité, recuire ensuite. On supprime les courses à l'air et la nécessité d'appliquer des couches multiples.

15 Toutes les opérations de préchauffage ou de recuit décrites jusqu'ici et dans ce qui suit peuvent être réalisées avec des durées fortement raccourcies dans des fours à infra-rouges.

Pour appliquer la couche intérieure en solution, on pourra immerger ou pulvériser, ou, s'il s'agit de verre plat, on  
20 pourra aussi appliquer au rouleau ou couler. Ensuite, on donnera une course à l'air et/ou l'on recuire. L'épaisseur de couche d'une application doit être choisie de façon à éviter les gouttes, coulures et striures. L'opération d'application sera répétée jusqu'à ce que soit atteinte l'épaisseur voulue. En chauffant la  
25 solution et/ou le verre, on peut arriver en une seule fois à des épaisseurs importantes. L'épaisseur de couche recommandée se situe entre 5 et 300  $\mu$ , en particulier entre 10 et 100  $\mu$ .

Le principe de l'application d'une dispersion pour la couche inférieure est le même que pour une solution. Si l'on uti-  
30 lise par exemple des épaississants spéciaux comme le polyvinylpyrrolidone, on peut, en partie, obtenir en une seule fois des couches assez épaisses. L'épaisseur de couche recommandée se situe entre 5 et 300  $\mu$ , en particulier entre 10 et 100  $\mu$ .

La couche extérieure peut être appliquée en lit turbulent,  
35 en lit turbulent électrostatique, mais de préférence par pulvérisation électrostatique de poudre, sur le verre chauffé à 50 à 250°C. On peut ici tirer parti de la chaleur des opérations d'application de la couche intérieure. La granulation de la poudre est de préférence telle que 60 % au moins sont inférieurs à 125  $\mu$ . Le durcis-  
40 sement de la poudre se fait par exemple dans un four à convection,

à 150 à 250°C, en 1 à 60 minutes. Si la température de pré-chauffage et la capacité calorifique du verre sont suffisantes, on peut supprimer le four de durcissement. L'épaisseur de la couche extérieure se monte par exemple à 15 à 300  $\mu$ , de préférence à

5 25 à 150  $\mu$ .

Toutes les températures indiquées se rapportent aux températures des objets, les durées aux durées de séjour de l'objet à ces températures.

Comme matières plastiques ou élastomères pour former la  
10 couche intérieure, on peut se servir de toutes les matières plastiques élastiques qui peuvent former des pellicules transparentes, en particulier celles qui sont citées dans la revendication 14, par exemple les copolymères contenant des dérivés de l'éthylène, des acryl et vinyl, les copolymères modifiés comme les  
15 ionomères ou les copolymères partiellement saponifiés, les polyoléfines oxydées, les résines de vinyle, qui contiennent du chlorure de vinyle et/ou de l'acétate de vinyle, ainsi que les caoutchoucs et gommes synthétiques et naturels, en particulier ceux qui contiennent des diènes comme le butadiène, l'isoprène.  
20 Naturellement, on peut ajouter à ces matières des additifs. On peut citer les huiles de silicone, résines de silicone, polymères acryliques et combinaisons organiques du fluor, pour améliorer la texture.

Se sont montrés particulièrement adaptés à l'application  
25 de la couche inférieure :

sous forme de poudre : les polyamides, résines de vinyle, dérivés de l'éthylène comme les ionomères, copolymères d'éthylène/acrylester;

sous forme de solutions : les résines de vinyle,  
30 polyuréthane, caoutchouc comme le caoutchouc de butyle, polymères styrène/butadiène, polymères styrène/butadiène/acide carboxylique, et autres polymères contenant des diènes;

sous forme de dispersions : les acrylatex, latex de styrène/butadiène, latex de styrène/butadiène/acide carboxylique  
35 et autres latex contenant des diènes, latex de vinyle.

Comme seconde couche thermodurcissable, appliquée sous forme de poudre, on peut utiliser les résines que l'on connaît d'après la technique des surfaces, ou les systèmes résine/durcisseur, comme par exemple les résines époxy, polyester,  
40 polyuréthane et acrylates. On obtient des propriétés particulières.

rement avantageuses quand on plastifie les résines avant leur utilisation par des plastifiants internes ou externes, comme il est décrit dans le DT-OS 24 31 952.

La plastification peut se faire au moyen de plastifiants  
5 externes ou internes. Les plastifiants internes sont des substances qui, introduites pendant la fabrication de la résine, qui se fait par exemple par polymérisation ou polycondensation, réagissent et deviennent des parties constitutantes de la résine. Les plastifiants  
10 externes sont des substances que l'on ajoute à la résine terminée en les mélangeant de la façon convenable.

Les résines époxydes, par exemple à base de bisphénol A et d'épichlorhydrine, peuvent aussi acquérir une plastification interne si l'on choisit le rapport moléculaire entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine entre 0,80 et 0,95.

15 Le type auquel appartiennent les plastifiants internes ou externes dépend de la nature de la résine utilisée. L'important est que le plastifiant n'ait pas d'effet sur la transparence de la résine. On peut citer les exemples suivants.

Les résines époxydes peuvent obtenir une plastification  
20 interne par estérification partielle, ou externe par addition d'esters époxy appropriés ou d'huiles époxydées, en plus des procédés mentionnés ci-dessus.

On peut communiquer une plastification interne aux acrylates par copolymérisation d'esters de l'acide acrylique dont  
25 le composant alcool contient au moins deux atomes de carbone et que l'on utilise dans une proportion d'au moins 10 %, calculé sur le poids total de la résine. Des plastifiants externes adaptés aux acrylates thermodurcissables sont par exemple les polyesters thermoplastiques.

30 On fabrique des polyesters thermodurcissables appropriés en condensant en même temps, lors de la polycondensation, des glycols à plus de deux atomes de carbone et/ou des acides carboxyliques mono ou polybasiques aliphatiques, qui contiennent, en plus du groupe carboxyl, au moins un autre atome de carbone, dans  
35 la proportion de 10 % au moins, calculée sur le poids total de la résine. Comme plastifiant externe, on se sert aussi ici par exemple de polyesters thermoplastiques.

Les résines de polyesters solides, de préférence comportant des groupes OH- ou COOH comme groupes de réticulation, telles que  
40 celles mentionnées dans la revendication 6, se sont montrées

particulièrement avantageuses.

Des polyuréthanes appropriés se forment par réticulation de résines époxydes, de résines de polyester, et de résines de polymérisats comme les acrylates avec des isocyanates ou des produits d'addition isocyanates bloqués.

Après la fabrication des résines, de la façon connue dans la technique des matières plastiques, on homogénéise les résines contenant de préférence un plastifiant interne, avec des durcisseurs et éventuellement des additifs, tels que des dilutifs et des plastifiants externes appropriés. Avec des résines auto-durcissantes, on peut supprimer le durcisseur. Pour les époxydes, on utilise comme durcisseurs, par exemple, des dicyandiamides (DCD) accélérés ou substitués, des biguanides substituées, des dérivés de l'imidazol, comme la phénylimidazoline et la phénylméthylimidazoline, des produits d'addition anhydrides acides, des résines de carboxylpolyester et des produits d'addition isocyanates bloqués, comme dilutifs, par exemple des polyacrylates, huiles de silicone, résines de silicone, combinaisons du fluor, comme le glycoléther fluoré, ou des phosphates organiques, ainsi que, comme plastifiants externes, par exemple, des huiles époxydées, des esters d'époxydes, polyacétals ou polyesters thermoplastiques. On peut éventuellement utiliser des accélérateurs comme le méthylimidazol, des composés de l'étain une ou plusieurs fois substitués organiquement, comme le tétraoctoate d'étain, des amines et leurs dérivés.

Pour les résines de polyester, on peut utiliser, comme durcisseurs, par exemple les produits d'addition isocyanate bloqués, les produits d'addition anhydrides acides, les combinaisons à fonction époxyde, en particulier les résines époxy, et l'isocyanurate de trisglycidyle, comme dilutifs et, comme plastifiants, par exemple les combinaisons mentionnées plus haut.

Pour les résines d'acrylate, on peut utiliser, comme durcisseurs, les oxazolines, surtout le bisoxazolinobenzène, les combinaisons à fonction époxyde, les acides carboxyliques et leurs produits d'addition ainsi que les produits d'addition isocyanates bloqués, comme dilutifs et, comme plastifiants, ici aussi, les combinaisons mentionnées à propos des époxydes.

Si l'on désire, en plus de la protection contre les cassures, obtenir aussi des effets décoratifs, on peut utiliser, avec les substances mentionnées ci-dessus, des pigments, colorants,

additifs et/ou charges. Naturellement, aux mêmes fins, on peut utiliser aussi ces substances dans la formulation de la première couche.

L'invention sera mieux comprise d'après les exemples qui suivent, qui sont donnés dans un but d'illustration seulement sans idée de limitation, et où tous les pourcentages s'entendent en poids sauf indication contraire.

Exemple 1 :

On immerge une plaque de verre, dont la face arrière est recouverte, dans une dispersion à 50 % de styrène/butadiène (Litex CA des Chemischen Werke Hüls). On la recuit ensuite pendant 15 minutes à 150°C dans un four à circulation d'air. On obtient une couche lisse complètement transparente de 10 à 15  $\mu$ . On renouvelle cette opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu les épaisseurs indiquées plus loin. Après la dernière opération de recuit, on pulvérise électrostatiquement, avec moins 60 KV, sur la plaque encore chaude à 150°C, de façon à recouvrir complètement la couche inférieure, une poudre époxy ayant la composition suivante : .

Résine époxy à base de Bisphénol A/épichlorhydrine, dans le rapport moléculaire de 0,85, d'un poids équivalent en époxy de 800 à 860, et d'un point de ramollissement suivant Kofler de 70 à 75°C : 94,7 %

Phénylméthylimidazoline : 5 %

Huile de silicone : 0,3 %

On broie la résine époxy à 100 % en-dessous de 125  $\mu$ . On recuit le revêtement pendant 5 minutes à 200°C. Après refroidissement, on procède à des essais sur la plaque, ainsi revêtue d'un côté, avec les résultats suivants :

Dimensions de la plaque : 100 x 100 mm épaisseur 3 mm; poids 70g.

Degré de fusion : bon

Transparence : très bonne

Angle de glissement : 13° (correspond à celui d'une bouteille non revêtue) = très bon

Dureté à la pointe de crayon : 2H = très bonne

Adhérence (coupe en treillis) : très bonne

Résistance aux produits alcalins (voir ci-dessous) : très bonne

Protection contre les cassures (voir ci-dessous) ●

	Epaisseur de couche en $\mu$ m		Protection contre les cassures
	Litex CA	Duroplâst	
	0	0	10 %
	40	50	50 %
40	40	70	100 %
	50	90	100 %



La résistance aux produits alcalins a été déterminée de la façon suivante :

On plonge la plaque de verre revêtue, pendant 30 minutes, dans une solution à 3 % de NaOH à 80°C. Le revêtement doit rester  
5 complètement transparent après cette opération. On ne doit pas pouvoir retirer le revêtement de son support en verre, même après une lésion allant jusqu'à la base.

La protection contre la cassure a été déterminée de la façon suivante :

10 On soumet une plaque de verre revêtue posée sur une feuille de caoutchouc dur de 5 mm d'épaisseur à l'action d'un appareil à chute de bille (35 kg×cm). On indique le poids du plus grand morceau cohérent en pourcentage par rapport au poids total de la plaque. Tous les essais indiqués sont transposables aux  
15 bouteilles en verre.

Exemple 2 :

On pulvérise la dispersion de l'exemple 1 sur une plaque de verre et laisse sécher à l'air pendant 30 minutes à la température ambiante. Comme dans l'exemple 1, on obtient une couche de  
20 10 à 15  $\mu$  et renouvelle l'opération jusqu'à ce qu'on obtienne les épaisseurs indiquées ci-dessous. On chauffe alors la plaque dans un four à infra-rouges jusqu'à une température en surface de 130 à 160°C. On projette alors électrostatiquement sous moins 40 KV, de façon à recouvrir complètement la couche inférieure sur la  
25 plaque, une poudre d'époxy-polyester ayant la composition qui suit :  
Résine époxy comme celle de l'exemple 1 : 49,5 %  
Résine polyester dont l'analyse donne : 37,2 % d'acide téréphtalique, 37,2 % de néopentylglycol, 21,3 % d'acide tétrahydrophthalique, et 4 % d'acide trimellitique, avec un indice d'acide de 40 à 60,  
30 et un point de ramollissement suivant Kofler de 69 à 76°C : 50 %  
2-méthylimidazol : 0,2 %  
Huile de silicone : 0,3 %

La poudre d'époxy-polyester a été broyée de façon à être à 100 % inférieure à 125  $\mu$ . La plaque a été recuite pendant  
35 10 minutes à 180°C. Après refroidissement, on obtient sur la plaque, suivant les méthodes de l'exemple 1, les chiffres suivants :  
Epaisseur de couche de Litex CA : 40  $\mu$   
Epaisseur de couche de therm durcissable : 60 à 80  $\mu$   
Degré de fusion : très bon  
40 Transparence : très bonne

Adhérence : très bonne  
 Angle de glissement : comme le verre non revêtu (très bon)  
 Résistance aux produits alcalins : très bonne  
 Dureté à la pointe de crayon: H (bonne)

5 Protection contre les éclats : 50 %

Exemple 3 :

On plonge une plaque de verre, chauffée à 50°C, recouverte sur une face, comme dans l'exemple 1 dans une dispersion et on la recuit. Avec une opération d'immersion, on obtient une couche

10 d'une épaisseur de 20 à 30<sub>u</sub>. On procède deux fois à cette opération de revêtement. On continue le traitement avec la poudre époxy suivante, comme dans l'exemple 1 :

Résine époxy de l'exemple 1 : 92,7 % en poids

Dianglycidéther partiellement estérifié

15 par un acide gras : 2 % en poids

Huile de silicone : 0,3 % en poids

Biguanide de xylyle 5 % en poids

On obtient les caractéristiques suivantes :

Epaisseur de couche de Litex CA : 40 à 50<sub>u</sub>

20 Epaisseur de couche de thermodurcissable : 60 à 80<sub>u</sub>

Degré de fusion, transparence, adhérence, résistance aux alcalis, angle de glissement, dureté à la pointe comme dans l'exemple 1

Protection contre les éclats : 100 %

Exemple 4 :

25 La première couche est appliquée sur une plaque de verre comme dans l'exemple 1. Comme seconde couche, on projette, comme dans l'exemple 1, une poudre de polyester ayant la composition suivante :

Résine de polyester donnant à l'analyse : 56 % d'acide téréphtalique,

30 5,9 % d'acide trimellitique, 32,2 % de néopentylglycol, et 5,9 % de diméthylolcyclohexane, avec un point de ramollissement selon Kofler de 85 à 87°C et un indice d'acide de 50 à 70

Isocyanurate de trisglycidyle 89,1 %

Poly-n-butylacrylate 1 %

35 On recuit 5 minutes à 200°C.

On obtient alors les caractéristiques suivantes :

Epaisseur de couche de Litex CA : 40<sub>u</sub>

Epaisseur de couche de thermodurcissable : 60 à 80<sub>u</sub>

Degré de fusion, transparence : bons

40 Angle de glissement, adhérence, dureté, résistance aux alcalins : très bons

Protection contre les éclats : 50 %

Exemple 5 :

Une plaque de verre revêtue de Litex CA, comme dans l'exemple 1, est revêtue, de même que dans l'exemple 1, avec une poudre de polyuréthane ayant la composition suivante :

- |    |   |        |
|----|---|--------|
| 5  | Résine de polyester à plastification interne Crelan U 502 (Bayer) (contient de l'acide téréphtalique, du néopentylglycol, du 1,4-cyclohexanediméthanol), avec un nombre d'hydroxyles de 40 à 50 et un point de ramollissement selon Kofler de 80 à 81°C : | 74,7 % |
| 10 | Produit d'addition diisocyanate de diisophorone masqué par $\epsilon$ -caprolactame   | 25 %   |
|    | Huile de silicone   | 0,3 %  |

On recuit 15 minutes à 200°C.

- |    |  |           |
|----|--|-----------|
|    | Epaisseur de couche de Litex CA :  | 40/ $\mu$ |
| 15 | Epaisseur de couche de thermodurcissable :   | 50/ $\mu$ |
|    | Degré de fusion, transparence, angle de glissement, adhérence, dureté, résistance aux alcalins : | très bons |
|    | Protection contre les éclats :   | 50 %      |

Exemple 6 :

- |    |   |  |
|----|---|--|
| 20 | On opère comme dans l'exemple 5, en utilisant, toutefois, un polyuréthane en poudre ayant la composition suivante : |  |
|    | Résine polyester donnant à l'analyse :  | 54 % d'acide téréphtalique, 12 % de néopentylglycol, 13 % de triméthylolpropane, 21 % de diméthylolcyclohexane |
| 25 | avec un point de ramollissement selon Kofler de 72 à 74°C et un nombre d'hydroxyles de 130 :                        | 59,4 %   |
|    | Produit d'addition comme dans l'exemple 5 :   | 39,8 %   |
|    | Huile de silicone :   | 0,3 %  |
|    | Sel organique d'étain accélérateur  | 0,5 %  |

- |    |  |
|----|--|
| 30 | On obtient les chiffres indiqués dans l'exemple 5. |
|----|--|

Exemple 7 :

- |    |   |
|----|---|
|    | On plonge une plaque de verre, dont la face arrière est recouverte, dans une solution de 2,5 % d'un caoutchouc de styrène/butadiène (Cariflex TR 1101 Shell) dans le tétrachlorure de   |
| 35 | carbone. On laisse ensuite évaporer pendant 30 minutes à la température ambiante. On obtient une couche complètement transparente de 10 à 15/ $\mu$ . On renouvelle ces opérations jusqu'à ce qu'on ait obtenu l'épaisseur de couche indiquée ci-dessous. On chauffe la plaque à 120°C et la revêt, comme dans l'exemple 1, d'une |
| 40 | poudre époxy ayant la composition suivante :  |

Résine époxy comme dans l'exemple 1 :

95,2 %

Biguanide de tolyle :

4,5 %

Glycoléther fluoré :

0,3 %

On recuit 10 minutes à 180°C, et l'on obtient alors les

5 chiffres suivants :

Epaisseurs de couche

de Cariflex TR 1101 : 50/u

de thermodurcissable : 60/u

Degré de fusion, transparence, adhérence, angle de glissement,

10 dureté, résistance aux alcalins : très bons

Protection contre les éclats : 100 %

#### Exemple 8 :

On procède comme dans l'exemple 7, toutefois on plonge dans une solution à 5 % de Cariflex, chauffée à 40°C. On arrive ainsi à appliquer en une seule fois 25 à 30/u. En outre, on recuit la poudre époxy pendant 2 minutes dans un four à infra-rouges, de sorte que la pellicule est tout à fait durcie.

Les propriétés correspondent à celles de l'exemple 7.

#### Exemple 9 :

20 Sur une plaque de verre préchauffée à 120°C, on dépose électrostatiquement, par pulvérisation, un ionomère (sel copolymère acide acrylique/éthylène, Surlyn de la firme Du Pont), et fait fondre à 260°C. Ensuite, sans refroidir, on applique sur la plaque encore chaude la poudre époxy de l'exemple 7, puis l'on

25 recuit comme il y est indiqué.

On a trouvé :

Degré de fusion, transparence : bons

Adhérence, angle de glissement,

dureté, résistance aux alcalins : très bons

30 Protection contre les éclats :

Epaisseur de couches (/u)

Protection contre les éclats

Ionomère Thermodurcissable

60 120 100 %

80 80 100 %

35 200 30 100 %

#### Exemple 10 :

On revêt, comme dans l'exemple 9, avec un ionomère, puis, comme dans l'exemple 1, avec une poudre d'époxy/polyester ayant la composition suivante :

Résine de polyester de l'exemple 2 : 50 %  
 Résine époxy de l'exemple 1 : 49,2 %  
 Huile de silicone : 0,3 %  
 Sel organique d'étain accélérateur : 0,5 %

5 On recuit, comme dans l'exemple 8, dans un four à infra-rouges.

On a trouvé :

Epaisseur de couches

ionomère 100/u

10 Thermodurcissable 50/u

Transparence bonne

Degré de fusion, adhérence, angle de glissement, dureté,

résistance aux alcalins : très bons

Protection contre les éclats : 100 %

15 Exemple 11 :

On chauffe une plaque de verre à 225°C et y applique électrostatiquement une poudre de polyamide (Milvex CR A 3, General Mills). Une minute après, on applique sur la plaque sans nouveau chauffage, électrostatiquement, la poudre époxy de

20 l'exemple 7. On recuit ensuite, comme dans l'exemple 8, dans un four à infra-rouges.

Epaisseurs de couches :

Polyamide : 50 à 60/u

Thermodurcissable : 60 à 80/u

25 Degré de fusion : bon

Transparence, adhérence, angle de glissement,

dureté, résistance aux alcalins : très bons

Protection contre les éclats : 100 %

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples  
 30 de réalisation ci-dessus décrits, à partir desquels on pourra prévoir d'autres formes et d'autres modes de réalisation, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé pour revêtir de matières plastiques un objet en verre dans lequel on applique deux couches de matières plastiques. procédé caractérisé en ce qu'on applique une couche  
5 intérieure en une matière thermoplastique ou élastomère, et une couche extérieure en une matière thermodurcissable en poudre.

2°) Procédé suivant la revendication 1. caractérisé en ce qu'on plastifie la couche thermodurcissable avant de l'utiliser.

10 3°) Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise, comme matière thermodurcissable, des résines époxy, des résines de polyester ou acryliques, seules ou en combinaison.

15 4°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les résines époxy contiennent du bisphénol A et de l'épichlorhydrine, dans le rapport molaire de 0,80 à 0,95.

20 5°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on fabrique les résines de polyester par co-condensation d'au moins 10 % en poids d'un glycol à plus de deux atomes de carbone, et/ou d'un acide carboxylique mono- ou polybasique, qui. en plus des groupes carboxyl, contient encore un autre atome de carbone.

25 6°) Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'on fabrique les résines de polyester par co-condensation, au moins 75 % en poids des matières premières appartenant au groupe acide téréphtalique, acide isophtalique, acide o-phtalique, acide trimellitique, acide tétrahydrophthalique, acide adipique, éthylèneglycol, propanediol, butanediol, hexanediol, diméthylal  
30 cyclohexane, triméthylolpropane, diéther de diphenylolpropane et glycolène, néopentylglycol, ou leurs dérivés.

7°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on fabrique les résines acryliques par copolymérisation d'au moins 10 % en poids d'un ester de l'acide  
35 acrylique dont le composant alcool contient au moins deux atomes de carbone.

8°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on ajoute aux matières thermodurcissables un durcisseur du groupe des dicyandiamides substituées  
40 et accélérées, biguanides substituées, dérivés de l'imidazol,

produits d'addition anhydrides acides, isocyanates bloqués et leurs produits d'addition, combinaisons à fonction époxy, en particulier résines époxy et isocyanurate de trisglycidyle, bisoxazolinobenzène, acides carboxyliques et leurs produits

5 d'addition et/ou accélérateurs.

9°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on ajoute aux matières thermodurcissables des moyens de fusion du groupe des polyacrylates, huiles de silicone, résines de silicone, phosphates organiques et combinaisons

10 fluorées.

10°) Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on ajoute aux résines, après leur préparation, des plastifiants externes.

11°) Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'on utilise, comme plastifiants externes, des polyesters thermoplastiques, des huiles époxydées, des esters époxydes ou des polyacétals.

12°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la couche extérieure est appliquée électrostatiquement, avec une épaisseur de 15  $\mu$  à 300  $\mu$ , en particulier de 25 à 150  $\mu$ .

13°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la couche extérieure est appliquée sur le verre chauffé à 50 à 250°C.

14°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les matières plastiques destinées à la fabrication de la couche intérieure sont choisies dans le groupe des polyoléfines ainsi que leurs copolymérisats et dérivés, polyamides ainsi que leurs copolymères, dérivés du polyoxyéthylène, résines de vinyle, polyesters, polyuréthanes, polyacrylates, polymères contenant des acrylnitriles et/ou du styrène et/ou des diènes et/ou des acides carboxyliques, du caoutchouc de butyle et/ou des caoutchoucs et gommés synthétiques et naturels.

15°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la première couche est appliquée sous forme de solution, de dispersion ou de poudre.

16°) Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que la couche intérieure est appliquée avec une épaisseur de 5 à 500  $\mu$ , de préférence de 10 à 200  $\mu$ .

17°) Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 15, caractérisé en ce qu'on applique, avant ou en commun avec la

couche intérieure, un agent qui assure l'adhérence.

18°) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 ou 13, caractérisé en ce que, pour le préchauffage et/ou le durcissement, on se sert de la chaleur propre du verre, ou de la  
5 chaleur provenant de l'application de la couche intérieure.

19°) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 ou 13, caractérisé en ce qu'on assure le préchauffage et/ou le durcissement dans des fours à infra-rouges.

20°) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en  
10 ce que les matières plastiques de la couche intérieure et/ou extérieure contiennent des pigments et/ou des colorants et/ou des charges et/ou des additifs.

21°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que la couche extérieure recouvre toute  
15 la couche intérieure, jusqu'au verre qui n'est pas revêtu.

22°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'on l'applique pour l'enrobage de verres d'emballages, de bouteilles et flacons en particulier.

23°) Procédé suivant l'une quelconque des revendications  
20 1 à 21, caractérisé en ce qu'on l'applique au revêtement de verre plat, en particulier de vitres de fenêtres et de glaces et pare-brise de voitures.